

気相法による酢酸繊維素の製造研究 (第7報)

酢酸—塩化亜鉛—水系溶剤による酢酸繊維素濃厚溶液の粘度

木戸 猪一郎^{*}・鈴木 公宏^{**}・米野 順富

Studies on the Vapour Phase Acetylation of Cellulose (VII)

The Viscosities of Dope Solutions of Cellulose Acetate in Acetic Acid Containing Zinc Chloride and Water

Iichiro KIDO, Kimihiro SUZUKI, Yoshito KOMENO

In order to spin directly the ripening solution of cellulose acetate in acetic acid containing ZnCl_2 and water, the viscosity of the dope solution had to be measured.

The absolute viscosities (η) of the dope solutions of various concentrations containing acetic acid, ZnCl_2 and water in various ratios were measured at 25°, 35° and 45°C. The η (poise) was found to follow the Arrhenius' equation $\eta = \eta_0 \exp. (k/c)$, where k at each temperature was found from the $\ln \eta - c$ (wt. %) line and ΔE , the activation energy, from $\eta = A \exp. (\Delta E/RT)$.

緒 言

ZnCl_2 を用いて気相酢化法により作製した第一次アセテートは、従来屢々述べてきた如く、 ZnCl_2 を含む酢酸にその儘溶解して紡糸液となし直接紡糸に用いることができる。よって今回は酢酸— ZnCl_2 系溶剤のドーブの粘度に及ぼす諸種の影響について調べた。なお本実験は米野順富が昭和29年度卒業研究として協力したものである。

実 験 方 法

本実験においては便宜上市販の第二次アセテートを利用してドーブをつくったが、そのフレークの酢化度は 55.3 %, 重合度は 145 であった。溶解は 35°C で約 20 hr かけて脱泡して行った。粘度の測定は落球式粘度計を用い、25°C, 35°C, 45°C の温度において行った。ドーブ組成の変化として、酢酸濃度は 100~70% に、 ZnCl_2 濃度は 0~10% に、アセテート濃度は 5~16% にかえた。ドーブの落球式粘度から絶対粘度の算出は次の Faxen の式によった。

$$K(A - B)t = \eta \text{ (poise)}$$

但し t : 球の落下秒数, A : 球の比重 g/cc,

B : ドーブの比重 g/cc, K : 恒数,

η : 絶対粘度 恒数 K は次式により算出する。¹⁾

* 福井大学助教授 ** 同 教務員

$$K = \frac{2 \times g \times r^2 \times [1 - 2.104(d/D) + 2.09(d/D)^3 - 0.95(d/D)^5]}{9 L}$$

但し g : 重力の加速度 = 980 cm/sec/sec

r : 球の半径 = 0.155 cm

d : 球の直径 = 0.31 cm

D : 管の直径 = 2.20 cm

L : 落下の距離 = 15.0 cm

これらの数値を K の式に代入すると $K = 0.247$ が求まった。
次に各種温度における鋼球の比重は次式によって求められる。

$$A = \frac{(b - a) s}{b + d - a - c}$$

a : 比重瓶の重量 g b : 比重瓶+球の重量 g

c : 比重瓶+球+水（各温度において 25cc 迄みたらす）の重量 g

d : 比重瓶+水（各温度において 25cc 迄みたらす）の重量 g

s : 各温度における水の密度

A の 35°C で測った値は 7.80 で、25°C 及び 45°C においてもこの値を用いた。

次に酢化度はアルカリ鹼化法により、又重合度はアセトンを経過して約 5g/l の濃度で、25°C でオストワルド粘度計により測り、次式によって求めた。

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + 0.28 \eta_{sp}} = 9 \times 10^{-4} P$$

ドーブ及び重合度測定に使用するアセトンは一級試薬のものを $KMnO_4$ で脱色し、 K_2CO_3 で脱水し、56°C の溜分をとった。

実 験 結 果

一般に使用されるアセトンを溶剤とするドーブと酢酸— $ZnCl_2$ 系溶剤のドーブとを比較すると、同一濃度ではアセトン・ドーブの方が粘度が低い。又酢酸— $ZnCl_2$ 系溶剤においても $ZnCl_2$ 濃度及び酢酸濃度により粘度差がある。次に各種溶剤によるドーブの測定粘度を表示する。

第1表 アセトン・ドーブ

ドーブ濃度		18%	20%	22%	24%
25°C	B	0.852	0.863	0.878	0.880
	t	31.3"	45.3"	59.7"	155.9"
	η	54	78	102	267
	$\ln \eta$	4.0	4.4	4.6	5.6
35°C	B	0.847	0.860	0.871	0.875
	t	19.0"	27.0"	34.0"	88.7"
	η	33	46	58	152
	$\ln \eta$	3.5	3.8	4.1	5.0

第2表 氷 酢 酸 ・ ド ー プ

ドーブ濃度		6 %	10%	11%	12%	13%	16%
25°C	B	1.072	1.082	1.076	1.088	1.088	1.095
	t	2.7"	20.6"	31.2"	46.7"	78.6"	240.0"
	η	5	34	52	77	130	397
	$\ln\eta$	1.5	3.5	4.0	4.4	4.9	6.0
35°C	B	1.058	1.068	1.068	1.074	1.077	1.084
	t	1.7"	12.0"	17.5"	28.0"	43.8"	121.0"
	η	3	20	29	47	73	201
	$\ln\eta$	1.0	3.0	3.4	3.8	4.3	5.3
45°C	B	1.045	1.057	1.055	1.065	1.067	1.076
	t	0.9"	7.5"	11.0"	15.2"	24.6"	68.5"
	η	2	13	18	25	41	114
	$\ln\eta$	0.4	2.5	2.9	3.2	3.7	4.7

第3表 90 % 酢 酸 ・ ド ー プ

ドーブ濃度		6 %	10%	11%	12%	13%	16%
25°C	B	1.082	1.090	1.083	1.084	1.096	1.105
	t	3.5"	28.4"	39.6"	54.5"	83.7"	219.5"
	η	6	47	66	91	129	363
	$\ln\eta$	1.8	3.9	4.2	4.5	4.9	5.9
35°C	B	1.073	1.083	1.084	1.086	1.087	1.092
	t	2.7"	16.3"	22.1"	29.8"	45.4"	116.5"
	η	5	27	37	50	75	193
	$\ln\eta$	1.5	3.3	3.6	3.9	4.3	5.3
45°C	B	1.062	1.071	1.080	1.070	1.077	1.079
	t	1.6"	10.1"	13.4"	18.4"	27.2"	66.9"
	η	3	17	22	31	45	111
	$\ln\eta$	1.0	2.8	3.1	3.4	3.8	4.7

第4表 80 % 酢 酸 ・ ド ー プ

ドーブ濃度		6 %	10%	11%	12%	13%	16%
25°C	B	1.089	1.099	1.093	1.095	1.094	1.100
	t	4.6"	30.6"	44.7"	59.7"	85.5"	239.7"
	η	8	51	74	99	142	396
	$\ln\eta$	2.0	3.9	4.3	4.6	5.0	6.0
35°C	B	1.077	1.048	1.083	1.090	1.088	1.092
	t	2.8"	18.2"	26.4"	35.7"	49.6"	130.4"
	η	5	30	44	59	82	216
	$\ln\eta$	1.6	3.4	3.8	4.1	4.4	5.4
45°C	B	1.064	1.077	1.074	1.080	1.080	1.082
	t	1.8"	10.8"	19.4"	22.6"	30.0"	73.7"
	η	3	18	32	38	50	122
	$\ln\eta$	1.1	2.9	3.5	3.6	3.9	4.8

第5表 70%酢酸・ドーブ

ドーブ濃度		6%	10%	11%	12%	13%	16%
25°C	B	1.089	1.075	1.108	1.094	1.091	1.099
	t	2.9''	17.2''	36.6''	44.5''	87.4''	240.2''
	η	5	29	61	74	145	398
	$\ln\eta$	1.6	3.4	4.1	4.3	5.0	6.0
35°C	B	1.073	1.068	1.058	1.047	1.045	1.050
	t	1.8''	10.5''	20.9''	25.3''	49.6''	140.3''
	η	3	18	35	42	83	234
	$\ln\eta$	1.1	2.9	3.5	3.7	4.4	5.5
45°C	B	1.065	1.052	1.090	1.076	1.078	1.080
	t	1.1''	6.4''	13.4''	15.2''	28.9''	73.0''
	η	2	11	22	25	48	121
	$\ln\eta$	0.6	2.4	3.1	3.2	3.9	4.8

第6表 氷酢酸-5% ZnCl₂・ドーブ

ドーブ濃度		5.7%	9.6%	10.5%	11.5%	12.4%	15.3%
25°C	B	1.107	1.113	1.111	1.112	1.114	1.132
	t	3.9''	31.6''	48.4''	79.4''	112.6''	336.5''
	η	7	52	80	131	186	554
	$\ln\eta$	1.9	4.0	4.4	4.9	5.2	6.3
35°C	B	1.095	1.103	1.100	1.088	1.107	1.117
	t	2.6''	17.7''	26.4''	42.0''	60.0''	169.4''
	η	4	29	44	70	99	280
	$\ln\eta$	1.5	3.4	3.8	4.2	4.6	5.6
45°C	B	1.083	1.094	1.092	1.103	1.101	1.112
	t	1.4''	10.2''	14.6''	22.6''	32.5''	89.0''
	η	2	17	24	37	54	147
	$\ln\eta$	0.8	2.8	3.2	3.6	4.0	5.0

第7表 90%酢酸-5% ZnCl₂・ドーブ

ドーブ濃度		5.7%	9.4%	10.7%	11.7%	12.4%	15.6%
25°C	B	1.102	1.128	1.119	1.086	1.095	1.142
	t	4.9''	34.9''	53.0''	66.8''	116.8''	300.0''
	η	8	58	88	111	193	494
	$\ln\eta$	2.1	4.1	4.5	4.7	5.3	6.2
35°C	B	1.100	1.122	1.116	1.118	1.121	1.129
	t	3.0''	18.7''	28.7''	34.3''	54.2''	146.8''
	η	5	31	47	57	90	241
	$\ln\eta$	1.6	3.4	3.9	4.0	4.5	5.5
45°C	B	1.094	1.107	1.107	1.109	1.112	1.131
	t	2.4''	12.2''	18.1''	22.3''	36.0''	88.9''
	η	4	20	30	37	60	146
	$\ln\eta$	1.4	3.0	3.4	3.6	4.1	5.0

第8表 80%酢酸 -5% ZnCl_2 ・ ドープ

ドープ濃度		5.7%	9.5%	10.7%	11.8%	12.4%	15.3%
25°C	B	1.123	1.128	1.122	1.134	1.125	1.130
	t	4.9''	32.5''	51.4''	67.4''	95.0''	271.7''
	η	8	54	85	111	156	447
	$\ln\eta$	2.1	4.0	4.4	4.7	5.1	6.1
35°C	B	1.111	1.121	1.117	1.121	1.121	1.119
	t	2.9''	19.4''	27.8''	39.0''	54.4''	140.0''
	η	5	32	46	64	90	231
	$\ln\eta$	1.6	3.5	3.8	4.2	4.5	5.4
45°C	B	1.105	1.114	1.107	1.118	1.118	1.117
	t	2.0''	11.5''	16.6''	23.5''	31.5''	84.0''
	η	3	19	28	39	52	138
	$\ln\eta$	1.2	2.9	3.3	3.7	4.0	4.9

第9表 70%酢酸 -5% ZnCl_2 ・ ドープ

ドープ濃度		5.7%	9.4%	10.5%	11.4%	12.7%	15.2%
25°C	B	1.114	1.177	1.126	1.132	1.121	1.124
	t	5.4''	33.8''	48.4''	70.0''	100.6''	272.4''
	η	9	55	80	115	166	449
	$\ln\eta$	2.2	4.0	4.4	4.7	5.1	6.1
35°C	B	1.109	1.172	1.123	1.130	1.119	1.120
	t	3.1''	19.2''	26.4''	38.2''	55.0''	146.5''
	η	5	31	44	63	91	242
	$\ln\eta$	1.6	3.5	3.8	4.1	4.5	5.5
45°C	B	1.100	1.125	1.100	1.119	1.113	1.115
	t	2.0''	11.5''	15.9''	22.9''	32.0''	88.0''
	η	3	19	26	38	53	145
	$\ln\eta$	1.2	2.9	3.3	3.6	4.0	5.0

第10表 氷酢酸 -10% ZnCl_2 ・ ドープ

ドープ濃度		5.5%	9.2%	10.1%	11.0%	11.9%	14.5%
25°C	B	1.138	1.147	1.139	1.155	1.165	1.161
	t	5.0''	47.2''	70.1''	110.6''	216.0''	429.5''
	η	8	78	115	181	355	707
	$\ln\eta$	2.1	4.4	4.7	5.2	5.9	6.6
35°C	B	1.133	1.144	1.137	1.147	1.158	1.161
	t	3.0''	24.1''	35.4''	54.6''	104.6''	235.3''
	η	5	40	58	90	171	386
	$\ln\eta$	1.6	3.7	4.1	4.5	5.2	6.0
45°C	B	1.124	1.137	1.129	1.141	1.146	1.148
	t	2.3''	13.8''	20.7''	29.8''	53.0''	95.0''
	η	4	23	34	49	87	156
	$\ln\eta$	1.3	3.1	3.5	3.9	4.5	5.1

第11表 90%酢酸 -10% ZnCl_2 ・ ドープ

ドープ濃度		5.4%	9.0%	9.9%	10.8%	11.8%	14.5%
25°C	B	1.157	1.171	1.162	1.189	1.176	1.189
	t	5.8"	43.2"	66.7"	83.0"	137.6"	418.7"
	η	10	71	110	135	225	683
	$\ln\eta$	2.3	4.3	4.7	4.9	5.4	6.5
35°C	B	1.149	1.158	1.154	1.171	1.168	1.180
	t	3.3"	23.4"	36.2"	44.6"	70.5"	202.6"
	η	5	38	60	73	116	331
	$\ln\eta$	1.7	3.7	4.1	4.3	4.7	5.8
45°C	B	1.139	1.148	1.146	1.149	1.158	1.173
	t	2.4"	13.5"	20.2"	24.6"	39.5"	117.6"
	η	4	22	33	40	65	193
	$\ln\eta$	1.4	3.1	3.5	3.7	4.2	5.3

第12表 80%酢酸 -10% ZnCl_2 ・ ドープ

ドープ濃度		5.4%	9.1%	9.9%	10.9%	11.8%	14.5%
25°C	B	1.163	1.171	1.170	1.176	1.173	1.171
	t	5.4"	38.1"	54.9"	74.0"	107.0"	305.4"
	η	9	63	90	121	175	501
	$\ln\eta$	2.2	4.1	4.5	4.8	5.2	6.2
35°C	B	1.149	1.158	1.164	1.168	1.156	1.167
	t	3.0"	22.0"	31.2"	41.4"	60.3"	199.1"
	η	5	36	51	68	99	326
	$\ln\eta$	1.6	3.6	3.9	4.2	4.6	5.8
45°C	B	1.137	1.150	1.154	1.158	1.144	1.163
	t	2.5"	12.7"	18.6"	24.0"	35.8"	94.3"
	η	4	21	31	39	59	155
	$\ln\eta$	1.4	3.0	3.4	3.7	4.1	5.0

第13表 70%酢酸 -10% ZnCl_2 ・ ドープ

ドープ濃度		5.4%	8.9%	9.7%	10.7%	11.5%	14.5%
25°C	B	1.143	1.152	1.160	1.172	1.160	1.174
	t	6.0"	38.0"	54.2"	78.0"	115.2"	291.3"
	η	10	62	89	128	189	477
	$\ln\eta$	2.3	4.1	4.5	4.9	5.2	6.2
35°C	B	1.136	1.151	1.152	1.164	1.152	1.160
	t	4.0"	22.1"	31.0"	42.9"	61.3"	162.6"
	η	7	36	51	70	101	267
	$\ln\eta$	1.9	3.6	3.9	4.3	4.6	5.6
45°C	B	1.127	1.106	1.144	1.153	1.143	1.146
	t	2.4"	13.2"	18.3"	25.4"	36.2"	89.2"
	η	4	22	30	42	60	147
	$\ln\eta$	1.4	3.1	3.4	3.7	4.1	5.0

以上の第1～13表により各温度の η をドープ濃度に対してプロットすると第1図の如くなる。また、 $\ln \eta - c$ は何れも直線となる。これはドープ粘度が次の Arrhenius の式に従うことを示すものである。

$$\eta = \eta_0 \exp(kc) ; \ln \eta = \ln \eta_0 + kc$$

η は poise, k は恒数, c は%濃度であり, $\ln \eta - c$ の直線から k 及び η_0 が求められる。このうち k が重要であって, ドープ粘度がドープ濃度によって如何に上昇するかを示し, η_0 は $c=0$ のときの溶剤のみの粘度であるから重要でない。又測定温度25°C (298°K), 35°C (308°K), 45°C (318°K)における, あるドープ濃度の $\ln \eta$ を $1/T$ に対してプロットすると直線が得られることから次式が成立するものと考えられ

$$\eta = A \exp(\Delta E/RT) ; \ln \eta = \ln A + \Delta E/RT$$

$\ln \eta - 1/T$ の直線の勾配から見かけの粘性の活性化エネルギー ΔE を求めることができる。

以上により各温度における k_{25} , k_{35} , k_{45} , 及びドープ濃度10%, 15%の ΔE_{10} , ΔE_{15} Kcal を求めた結果は第14表の如くである。

第14表 k 及び ΔE の一覧表

溶 剤		アセトン	氷 酢 酸	90 % 酢 酸	80 % 酢 酸	70 % 酢 酸
ZnCl ₂ %						
0	k_{25}	0.25	0.42	0.42	0.40	0.41
	k_{35}	0.24	0.41	0.39	0.38	0.40
	k_{45}	—	0.40	0.38	0.37	0.40
	ΔE_{10} Kcal	9	10	9	9	9
	ΔE_{15} Kcal	9	11	10	10	11
5	k_{25}	—	0.46	0.43	0.42	0.43
	k_{35}	—	0.44	0.41	0.41	0.42
	k_{45}	—	0.43	0.39	0.40	0.41
	ΔE_{10} Kcal	—	10	10	10	11
	ΔE_{15} Kcal	—	11	11	11	11
10	k_{25}	—	0.49	0.47	0.44	0.45
	k_{35}	—	0.48	0.46	0.43	0.43
	k_{45}	—	0.45	0.44	0.42	0.41
	ΔE_{10} Kcal	—	12	11	9	9
	ΔE_{15} Kcal	—	13	13	11	10

総 括

酢酸 — ZnCl₂ — 水系の溶剤に市販の第二次アセテートを溶解してドープをつくり, 酢酸濃度100～70%, ZnCl₂濃度0～10%, ドープ濃度5～16%にかえたとき, ドープの絶対粘度 η (ポイズ)を25°, 35°, 45°Cの各温度で測定した。その結果 η は Arrhenius の式

$$\eta = \eta_0 \exp(kc)$$

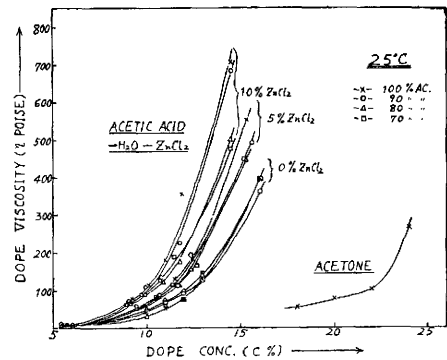


Fig.1 Dope conc. -viscosity curves

に従うことを認め、各温度における k を求めた。又 $\eta = A \exp(\Delta E/RT)$ が成立つものとして、濃度10及び15%における見かけの粘性の活性化エネルギー ΔE を求めた。以上の結論として

(1) k は酢酸系溶剤よりもアセトンの方が小さく、ドープ濃度が等しいときはアセトンドープの方が粘度低く、ドープ粘度が等しいときはアセトンの方がドープ濃度が高いことを示す。

(2) k は温度が上るほど減少し、又酢酸系溶剤において $ZnCl_2$ の濃度が上る程増加する。これは $ZnCl_2$ の存在においてドープ粘度が上昇することを示す (第1図)。

(3) ΔE は $9 \sim 13$ Kcal ⁴⁾ であってアセトンと酢酸系とは略等しく、これらの値はポリ塩化ビニールやポリアクリロニトリルなどをその溶剤にとかす場合に比べて大きいようである。

文 献

- | | | |
|-------------|----------|---------|
| 1) 和田野 : | 酢酸繊維, | 100 |
| 繊維学会 : | 化繊便覧, | 207 |
| 2) 鯨島 : | 物理化学実験法, | 116 |
| 3) 吉岡 : | 工 化, | 59, 936 |
| 4) " " | " " | 60, 199 |
| 5) 片山, 坂場 : | 高 分 化, | 13, 152 |

本研究の大要は昭和31年11月、高岡市における北陸地方高分子研究発表会において発表した。

(受理年月日 昭和34年7月6日)